

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069910

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-325932

(71)Applicant : FUJI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1996

(72)Inventor : MATSUBARA YUKIO

UEDA MASAMI

FUKAMI TADASHI

FUJIMORI KAZUMI

MACHI TAMAKI

(30)Priority

Priority

07329811

Priority

24.11.1995

Priority

JP

08 25976

18.01.1996

08115428

12.04.1996

JP

08148147

17.05.1996

JP

08150127

21.05.1996

JP

08181587

20.06.1996

JP

JP

(54) LITHIUM NICKEL COMPOSITE OXIDE, MANUFACTURE THEREOF, AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable high charge and discharge capacity stability by constituting a Li-Ni composite oxide by a spherical product due to wet-type spray drying method and a large primary particle product due to a burning press method thereof.

SOLUTION: A spherical Li-Ni composite oxide $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ is produced by wet-type spray drying method. Here, M is Al to Fe, $0 < x < 0.2$, $0.9 < y < 1.3$, Al or Fe of a third component is solid solved by trivalent a small amount, and uniformly, and structure stability and cycle characteristic improvement are ensured. When a value x is less than 0.01, the solid solution quantity of the third component decreases, structure stability is insufficient, and cycle property is lowered. In addition, when it is 0.2 or more, solid solution is insufficient, impurity is produced, and discharge capacity is lowered. Further, since a spherical shape is formed by wet-type spray drawing method, a surface is ragged, is suitable to the closest packing, and a contact area between an electrolyte and a conducting agent is increased, making outing/entering of Li relevant to the outside advantageous.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3130813

[Date of registration]

17.11.2000

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-69910

(43) 公開日 平成10年(1998)3月10日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
C 0 1 G	53/00		C 0 1 G	53/00 A
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 C
	4/04			4/04 A
	10/40			10/40 Z
審査請求	有	請求項の数 7	F D	(全 3 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-325932

(22) 出願日 平成8年(1996)11月22日

(31) 優先権主張番号 特願平7-329811

(32) 優先日 平7(1995)11月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-25976

(32) 優先日 平8(1996)1月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-115428

(32) 優先日 平8(1996)4月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-148147

(32) 優先日 平8(1996)5月17日

(33) 優先権主張国】リ日本 (J P) ル複合酸化物、その製造方法および二次電池用正極活物質

(71) 出願人 390011877

富士化学工業株式会社

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地

(72) 発明者 松原 行雄

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富

士化学工業株式会社内

(72) 発明者 上田 正実

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富

士化学工業株式会社内

(72) 発明者 深美 忠司

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富

士化学工業株式会社内

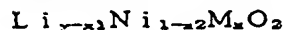
(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(57) 【要約】

【課題】 二次電池用正極活物質として利用し得る、高放電容量の安定性に優れたリチウムニッケル複合酸化物を提供する。

【解決手段】 一般式



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ を示し、 x_1 は $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 x は $0 < x \leq 0.5$ であり、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ である)で示されるリチウムニッケル複合酸化物であって、結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、高放電容量の安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



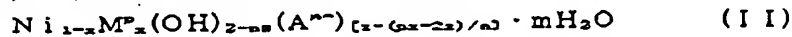
【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、

(i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

(ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

(iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は、 $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す]で示され、X線

回折のミラー指数 hkl における(003)面及び(1*

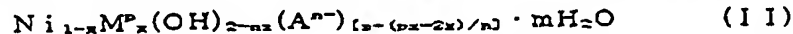


【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数で $2 \leq p \leq 3$ を示し、 A^{n-} は n 価のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す)で示され、塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、Li/(Ni+M)のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、約4時間以上で焼成することを特徴とする請求項1記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 一般式(I)



【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ (こ



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数を示し $2 \leq p \leq 3$ 、 A^{n-} は n 価のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す)で示される塩基性金属塩と水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、Li/(Ni+M)のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥品をそのまま酸化雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で約0.5時間以上焼成し、次に得られた焼成品を粉砕、プレス成形後、さらに酸化雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で約1時間以上再焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。



【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数を示し $2 \leq p \leq 3$ 、 A^{n-} は n 価のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す)で示される塩基性金属塩と水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、Li/(Ni+M)のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥品をそのまま酸化雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で約0.5時間以上焼成し、次に得られた焼成品を粉砕、プレス成形後、さらに酸化雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で約1時間以上再焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

*04)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面及び(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、BET表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全Niに対する Ni^{2+} の割合が99重量%以上、平均粒径 D が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、粒度分布の10%が $0.5D$ 以上、90%が $2D$ 以下、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察して表面に凸凹のある球状二次粒子であって、この球状二次粒子を構成する一次粒子径が、SEMで観察して長径の粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物。

【請求項2】 一般式(I I)

※、

(i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

(ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、

(iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す]で示され、X線

回折のミラー指数 hkl における(003)面および(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面および(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、SEMで観察した一次粒子の平均長径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物。

【請求項4】 前記一般式(I I)

★+M)のモル比が $0.9 \sim 1.3$ となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、噴霧乾燥品をプレス成形後、酸化雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で約4時間以上焼成することを特徴とする請求項3記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 一般式(I I)

【請求項6】 請求項1又は3記載のリチウムニッケル複合酸化物を有効成分として含有することを特徴とする二次電池用正極活物質。

【請求項7】 100サイクル目の放電容量の減衰率が10%以下であることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電容量が高く、サイクル数の増加によっても容量の低下の少ない、安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物、その製造方法及び二次電池用正極活物質に関する。

【従来の技術】近年、小型電子機器類の携帯化に伴い、ニッケル／カドニウム電池に代わる小型軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の需要が高まっている。

【0003】かかるリチウム二次電池に使用し得る正極活物質としては、リチウムをインタカレートおよびデインタカレートすることができる層状化合物である LiCoO_2 や LiNiO_2 が知られている。その中でも、 LiNiO_2 は LiCoO_2 より高電気容量であるため期待されている。

【0004】通常、 LiNiO_2 はLi成分(LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等)と、Ni成分(水酸化物、炭酸化物等)とをそれぞれ粉末形態で混合した後反応させるいわゆる乾式法によって製造されるため、長時間高温焼成する必要があり、特に、Niの場合は、2価から3価になり難く、長時間高温焼成が必須となる。その結果結晶成長は進むが、その反面Liの揮散があったり、NiOの副生が生じて純度の低下を来す。

【0005】これに対し、先に本発明者は、特願平6-80895号発明(特開平8-130013号公報)に於いて、湿式法を用いて均一なLi成分とNi成分の前駆体を作ることにより短時間焼成で、高純度且つ結晶性の高い LiNiO_2 を製造することに成功した。

【0006】しかしながら LiNiO_2 では、多くのLiが脱離すると(充電時)、二次元構造であるため構造が不安定となり、このためLi二次電池のサイクル性が悪いという本質的な問題を完全に克服することはできなかった。従って、特願平6-80895号の技術を用いても、ある程度サイクル特性の改善効果は認められたが、100サイクル以上の長期サイクル特性に於いてはまだ不充分であった。このようなことから、Niの一部を他の成分(第三成分)で置き換え構造を安定化する試みは多数行われている。例えば、特開昭63-299056号公報には、Coを固溶させた $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (但し、式中、xは $0 < x \leq 0.75$ であり、yは $y \leq 1$ である)、また特開平5-283076号公報には、 LiNiO_2 にTi、V、Mn又はFeを固溶させた $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ (式中、MeはTi、V、Mn及びFeのうちのいずれかを示し、xは $0 < x < 0.6$ であり、yは $0.2 < y \leq 1.3$ である)示される正極活物質がそれぞれ開示されている。

【0007】しかしながら、これら第三成分を固溶させる方法も、上記乾式法というべき方法で行っており、第三成分を均一に固溶させることは困難であり、どうしても第三成分の量を増やしたり、高温長時間焼成、何回かの粉碎工程等を施す必要がでてくる。このため、前記 LiNiO_2 と同様にLiの揮散があったり、NiOの副生が生じて純度が低下するためサイクル性の改善が充分ではなかった。また、乾式法は、長時間焼成、粉碎工程等が必要のため生産効率の悪い不経済な方法であった。

【0008】しかも、これら乾式法では、どうしても焼成時間が長くなるため、結晶化度と純度とを高く保ちながら、粒度の大きさを自在に調整することは不可能であった。

【0009】このような中で充填密度を高くするため球状物を作ろうとする試みはなされており、例えば特開平7-105950号公報では、球状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いて、 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の LiNiO_2 球状粒子を製造することが開示されている。この技術は、単に充填密度を高める目的で、出発原料として球状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用い、そのまま乾式法で球状の LiNiO_2 を得る技術であり、特に LiNiO_2 としての一次粒子径及び純度に留意したものではなく、満足できるものではなかった。特開平6-333562号公報ではミストドライ法を用い、 $0.1 \sim 1.1\mu\text{m}$ の球状物を製造する技術が開示されている。この技術では、粒径が細かすぎて電池に使用した場合、セパレータを通過してしまう等電池として実用的でないこと、特に LiNiO_2 の場合には、一次粒子が細かすぎると貯蔵安定性が貧弱であり、そのため吸湿して良好な電池特性を安定して出せない等の問題を有していた。

【0010】さらに、高温下、例えば自動車の車内等に日中放置すると、常温に戻しても正極活物質の劣化が大きく、放電性能が悪くなり、電池としての性能が大きく低下することが知られている。

【0011】高温下での正極活物質の劣化を防止する方法として、一次粒子径が細かいほど劣化が顕著であることから、活物質の一次粒子径をいかに大きくするかが注目されている。

【0012】正極活物質の一次粒子径を大きくし、高温での貯蔵安定性あるいは放電特性を改良する方法としては、例えば、 LiCoO_2 系では、焼成条件の改良により一次粒子径を大きくする試みが報告されている(特開平6-243897号公報($0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$)、特開平6-325791号公報($0.01 \sim 5\mu\text{m}$)および特開平7-14579号公報($0.01 \sim 5\mu\text{m}$))。

【0013】また特開平8-55624号公報では、原料ソースに酸化Biを加えることにより、結晶子の平均径を $2\mu\text{m}$ 以上としている等 LiCoO_2 系では一次粒子径を大きくすることは容易である。

【0014】一方、 LiNiO_2 系ではこのような一次粒子を大きく成長させた例は未だ見あたらない。この理由は前述した如く、 LiNiO_2 あるいは第三成分(M)を加えた $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の合成においては反応性が悪いため、目的物を得るためには高温で長時間焼成する必要があり、Liが揮散し易くなるからである。その結果として結晶成長が進み難く且つ格子欠陥が多い不完全な結晶となる。このため許容される温度範囲内のできる限りの高温で焼成を行うしかなく、結果として一次粒子

は1 μ m未満の細かいものしか得られない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、充放電容量が高く安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物、一次粒子径の大きさや形を自在に設定できる該リチウムニッケル複合酸化物の製造方法、及びこの複合酸化物を有効成分として含有する二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決する手段】本発明者は、下記一般式(I)



(式中、MはCo、Al、Fe、Mg又はMn、 $x = x_1 + x_2$ であり、 x は $0 < x \leq 0.5$ 、 x_1 は $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 \leq 0.5$ であり、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ である)で示される結晶が充分に発達し且つ純度が高く、しかも、高充放電容量の安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物を湿式法によって創出した。本発明の製法は、目的とするリチウムニッケル複合酸化物の一次粒子径の大きさや形を自在に設定し得ると

いう長を有する。

【0017】すなわち、本発明は、一般式(I)



【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、(i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、(ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、(iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す]

で示され、X線回折のミラー指数 hkl における(003)面及び(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面及び(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、BET表面積が $0.1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全Niに対するNi²⁺の割合が99重量%以上、平均粒径Dが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、粒度分布の10%が $0.5D$ 以上、90%が $2D$ 以下、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察して表面に凸凹のある球状二次粒子であって、この球状二次粒子を構成する一次粒子径が、SEMで観察して長径の粒径が $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物である。

【0018】さらに、本発明は一般式(I)

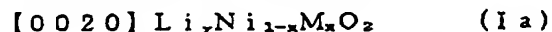


【但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ (ここで、(i) MがAl又はFeである場合は、 $0 < x \leq$

0.2 を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、(ii) MがCo又はMnの場合は、 $0 < x \leq 0.5$ を示し、 x_1 は0、 x_2 は x を示し、(iii) MがMgである場合は、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ を示す)、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す]で示され、X線回折のミラー指数 hkl における(003)面および(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面および(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、SEMで観察した一次粒子の平均長径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物である。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係る上記一般式表示のリチウムニッケル複合酸化物は具体的に次の一般式(Ia)～(Ic)に大別することができる。



(但し、式中、MがAl又はFeを示し、 x が、 $0 < x \leq 0.2$ を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体LiMO₂の形にしても電池特性を有しないAl又はFeを3価の形で少量且つ均一に固溶させ、構造を安定化させ、サイクル特性を向上させた複合酸化物である。

【0021】 x の値が0.01未満であれば、Al又はFeの固溶量が少なく、構造の安定化が不充分であり、サイクル性が悪くなるので好ましくない。又、 x の値が0.2を越えると、固溶が不充分で不純物が生じて放電容量が急激に低下し、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

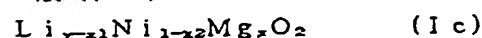
【0022】また、下記一般式(Ib)



(但し、式中、MがCo又はMnを示し、 x が $0 < x \leq 0.5$ を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体もLiMO₂の形になれば、電池特性を有するCo又はMnを、比較的多量に固溶させ、構造を安定化させ且つ高い電池容量を保持させた複合酸化物である。 x の値が0.01未満であれば、Co又はMnの固溶量が少なく、構造の安定性が不充分であり好ましくない。

【0023】 x の値が0.5を越えると、コバルトの場合は固溶量が多過ぎて放電容量が低下するばかりでなく、高価なコバルトを多量に固溶させるので経済的にも有利でない。又、マンガンの場合は、本来放電容量が小さく、 x の値が0.5を越えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

【0024】一般式(I)において、MがMgである下記一般式(Ic)



(式中、 $x = x_1 + x_2$ であり、 x は $0 < x \leq 0.2$ 、 x

x_1 は $0 < x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 < 0.2$ 、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示されるリチウムニッケル複合酸化物は、それ自体電池特性を有することがないマグネシウムをリチウム層の一部とニッケル層の一部に均一に固溶させ、構造を安定化させ、サイクル特性を向上させた複合酸化物である。 x の値が0.01未満であればMgの固溶量が少なく、構造の安定性が不充分であり好ましくない。 x の値が0.2を越えると、固溶が不充分で不純物が生じて放電容量が急激に低下し、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失う。

【0025】本発明の上記リチウムニッケル複合酸化物は、後述する湿式-噴霧乾燥法による球状品と、この噴霧乾燥品を焼成原料として使用したプレス法による大きな一次粒子品とにより構成されている。

【0026】まず、噴霧乾燥法を用いた球状品について説明する。この球状品は次の特性を有する。

【0027】第一の特徴は、X線解析で不純物が検出されず、純度が高いことである。しかもX線回折のミラー指数 hkl における(003)面及び(104)面での回折ピーク比(003)/(004)が1.2以上であり、

(006)面及び(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、Ni全体に対するNi²⁺の割合が99重量%以上と高純度である。

【0028】通常Niの一部を他の成分(第三成分)に置換すると、構造の安定性は高まるが、置換量に比例して純度が低下する。

【0029】本発明では、Al、Fe、Mg、Co又はMnを固溶させているにも拘わらず、高純度の複合酸化物とすることができる。即ち、第三成分であるAl又はFeは構造中で3価の価数をとるためLiの出入りによるNiの構造不安定性を解消することができる。Mgの場合は、Mgがリチウム層の一部とニッケル層の一部に固溶して構造の不安定性を解消することができる。Co又はMnも、均一に固溶させると、Liの出入りによるNiの構造不安定性を解消することができる。これら第三成分を必要以上に多量にならないよう極力少量且つ均一に固溶させることが本発明の最大の特徴である。

【0030】このことは、後述する水液法(湿式法)とも言うべき製法及び後に述べる一次粒子の大きさとも相関しており、特定範囲の一次粒子で構成されていることで、品質的に安定した高純度且つ結晶性の高い組成物を得ることができる。

【0031】第二の特徴はSEMで観察して長径の粒径が0.2~3.0 μ mの範囲に分布している均一な粒子*



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 p はMの価数で $2 \leq p \leq 3$ を示し、 A^{n-} は n 価のアニオン、 x 、 z 及び m はそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$

*でその長径の平均粒径が0.3~2.0 μ mである一次粒子で構成されている点である。

【0032】一般的にLiMO₂で表される層間化合物において、Liの出入りを考えたときに一次粒子の大きさが重要である。一次粒子が細かい程固体内部のイオン伝導度がよく、且つ外部とのLiの出入りがし易い。

【0033】一方、結晶化度という点からは0.2 μ m以下の一次粒子では結晶が十分に発達せず、必然的に純度の低いものになる。又、0.2 μ m以下では、貯蔵安定性が貧弱であり、そのため吸湿して良好な電池特性を安定して出せない。さらには、品質の安定という観点からも一次粒子の粒度が揃っていることが望ましい。上記観点より、本願発明者らは鋭意検討した結果、SEMで観察して長径の粒径が0.2~3.0 μ mの範囲に分布している均一な粒子で且つその長径の平均粒径が0.3~2.0 μ m、好ましくは0.3~1.0 μ mである本発明品が好適な性能を有するを見出した。

【0034】第三の特徴は、後述する湿式-噴霧乾燥法により球状とされ、この球状二次粒子の平均粒径Dが5~300 μ m、粒度分布の10%が0.5D以上、90%が2D以下、SEM観察でわかるように表面が凸凹状態になっていることである。

【0035】又、この球状二次粒子のSEMで観察した粒子径比(長径/短径)は、焼成後解砕した際に僅かに粒子径比の大きなものが含まれることがあっても、通常は最大で1.5以下、平均で1.2以下の範囲におさまり、その90%以上が1.3以下に分布している粒度のそろった粒子である。

【0036】このような物性から最密充填に適しているばかりでなく、例えば電池に使用した場合は、電解液、導電剤等との接触面積が大きくなり、外部とのLiの出入りということからも有利であることが分かる。

【0037】この球状二次粒子の粒度は、5~100 μ mまで所望により設定できるが、電池材料として使用する場合は、加工性から平均粒径が5~30 μ m程度のものが望ましい。又、BET比表面積が0.1~2m²/gであり、電池材料として使用した場合、電解液の粘度を上げることがないので、誘電率の低下を引き起こさない。

【0038】本発明の一般式(I)で示されるリチウムニッケル複合酸化物は以下に述べる製造方法により製造することができる。

【0039】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、一般式(II)

の範囲を満足する正の数を示す)で示され、塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、Li/(Ni+M)のモル比=0.9~1.3の条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で

約600℃～900℃、約4時間以上で焼成することにより製造することができる。

【0040】水溶性リチウム化合物及び塩基性金属塩としては、焼成時に揮散する陰イオンを含むものが使用される。

【0041】リチウム化合物としては、例えば、 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 又はこれらの水和物等の中から1種又は2種以上を選択することができる。

【0042】上記一般式(I I)表示の塩基性金属塩において、 A^{m-} としては、例えば、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等で示される化合物から選択することができる。

【0043】上記一般式(I I)に於いて、 M^p のpは、MがAl又はFeの場合は3価であり、ハイドロタルサイト類化合物となっている。(但し、Feの場合は、2価のものが一部含まれている場合があるが、リチウム化合物との反応、乾燥工程等で3価になり易く、特に問題はない。)MがCo又はMnの場合は、pは2価であっても、3価であっても、更にはこれらの混合物であっても同様に使用でき、特に問題はない。MがMgの場合は、pは2価となる。

【0044】これらの化合物において収率、反応性、資源の有効利用及び酸化促進効果等の観点からリチウム化合物としては LiOH を、又、一般式(I I)表示の塩基性金属塩としては、 A^{m-} が NO_3^- である塩基性金属硝酸塩を選択した組み合わせが電池特性の観点から特に好ましい。

【0045】塩基性金属塩としては、均一性の観点から一次粒子の結晶子がシェーラー(Scherrer)法で測定して0.1 μm 以下の細かな粒子であることが推奨される。

【0046】又、この細かな粒子は、BET比表面積が10 m^2/g 以上、好ましくは40 m^2/g 以上、より望ましくは100 m^2/g 以上のものが表面の反応性の観点から好ましい。尚、BET比表面積に関しては、水液中の塩基性金属塩を乾燥して測定する際、乾燥時に微粒子である一次粒子が凝集し、この凝集体のBET比表面積を測定していることになり、凝集が強固な場合はチソガスが入り込まず小さな値となる。従って、実際に水液中でリチウム化合物と反応する塩基性金属塩の比表面積は、より大きな値を示し、反応性の高い表面となっているが、上記実情より10 m^2 以上とした。

【0047】この特定組成の塩基性金属塩は層状構造をしており、化学組成及び結晶構造が共に $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$ に近い物であり、しかも上記説明したように微結晶で表面が活性に富んでいるため、 LiOH 等のリチウム化合物を加えると、極めて良好な $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の前駆物質を形成する。

【0048】このような特定組成の塩基性金属塩を用いた場合のみ、本発明の高純度で結晶の完全度の高いLi

$\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ が得られる。 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$ はリチウム化合物との反応性が塩基性金属塩に劣り、逆に、塩基性金属塩において、アニオン量が多くなると、層状構造から外れてくるとともに、焼成時にアニオンが $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の生成に対して阻害的に作用し、高純度で結晶の完全度の高い目的化合物を得ることができない。

【0049】ここで用いる塩基性金属塩は、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 塩の水溶液に、 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x$ 塩に対して、約0.7～0.95当量、好ましくは約0.8～0.95当量のアルカリを約80℃以下の反応条件下で加えて反応させることにより、製造することができる。ここで用いるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカリ金属類の水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の水酸化物、アミン類等である。なお、この塩基性金属塩は合成後20～70℃で0.1～10時間熟成するとさらに好ましい。次いで、水洗により副生成物を取り除き、リチウム化合物を加える。

【0050】この様な反応によって得られたスラリーの乾燥は噴霧乾燥法によって行う。瞬時に乾燥でき且つ球状物を得ることができる噴霧乾燥法は、球状造粒性、組成物の均一性(棚式乾燥、バンドドライ乾燥等の乾燥時間のかかる乾燥法では、表面にLiが移行し、不均一な組成物となる。)の観点から好適である。

【0051】湿式法、噴霧乾燥法を用いて得た組成が均一な球状物をそのまま焼成する場合は、焼成温度600～800℃、好ましくは700～750℃、焼成時間4時間以上、望ましくは約4～20時間程度、酸素気流下で行えば良い。焼成時間が20時間以上であればコストアップとなるばかりでなく、Liの揮散に伴い、Niの3価の割合が却って低くなり、純度の悪いものとなる。

【0052】この焼成に関する乾式法による既知の技術では、Li成分とNi成分がどうしても不均一であるため、Li成分とNi成分が反応して、Niが2価から3価になる際、どうしても2価から3価になりがたいNiに対して、少なくとも20時間以上の焼成が要求されていたことからみると、本発明の均一な噴霧乾燥品をそのまま焼成する製法は極めて経済的であり優位である。

【0053】次に、本発明の一次粒子の大きな複合酸化物塩、その製造方法及びこの複合酸化物を有効成分として含有する二次電池用正極活物質について以下に詳細に述べる。

【0054】この大きな一次粒子品の平均長径は1～10 μm である。

【0055】上記説明した噴霧乾燥法による球状品を電池の正極活物質として使用すれば第三成分の金属の種類や固溶量を適宜設定することにより、所望の電池容量を保持しながら顕著なサイクル特性の改善が充分見られる。しかし、安全性に関する認識が社会一般でより求められ、実際に使用される電池では、万が一の過酷な条件

での使用も想定されるべきであるという議論が高まっている。特に、正極活物質以外の他の電池材料（陰極、電解液、セパレータ等）を含んだ複合的な電池としての安全性に対する機能が未成熟な現状では、高温時での使用に耐え得るリチウム二次電池の正極活物質が強く求められている。

【0056】本発明はこのニーズに対してなされたものであり、以下の特性を有する正極活物質を提供する。

【0057】即ち、組成は上記球状品と同様であり、その特性は、X線回折のミラー指数 hkl における(003)面および(104)面での回折ピーク比(003)/(104)が1.2以上、(006)面および(101)面での回折ピーク比(006)/(101)が0.13以下、SEMで観察した一次粒子の平均長径が1~10 μ m、より好ましくは2~10 μ mであることを特徴とする。

【0058】該リチウムニッケル複合酸化物は、結晶が十分に発達した一次粒子の平均長径が大きく、且つより安定性に優れた新規なリチウムニッケル複合酸化物である。

【0059】また、この一次粒子を大きくした正極活物質は、前記噴霧乾燥品と同様にNi全体に対するNi²⁺の割合が99%以上と高純度であることが好ましい。BET比表面積も0.01~1m²/gと粒子が大きくなった分小さく、電池材料として使用した場合、電解液の粘度を上げることがなく、且つ電解液との反応性も小さい。

【0060】本発明の一次粒子が大きいリチウムニッケル複合酸化物は、前記一般式(I I)で示される塩基性金属塩を出発原料として、これに水溶性リチウムを水媒体中でLi/Ni+M又はLi/Niのモル比が0.9~1.3となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥品をプレス成形することによって得られる。

【0061】製造方法としては、噴霧乾燥品をプレス成形してから焼成する方法と噴霧乾燥品を一旦焼成してからプレス成形し、次いで再焼成する方法が適用される。

【0062】第1の製造方法は、噴霧乾燥品をプレス成形後、酸化雰囲気下600℃~900℃で約4時間以上焼成する方法である。

【0063】上記噴霧乾燥法により得られた球状品は、流動性、成形性、充填性に優れ、そのまま常法に従って、例えばブリネル硬度計を使用して、静的圧力が通常500~3000kg/cm²、好ましくは800~1500kg/cm²でプレス成形品とすることができる。

【0064】プレス成形は、分子間移動距離が短くなり、焼成時の結晶成長を促進するという点で極めて有意義である。

【0065】上記プレス成形品はそのまま焼成すること

ができる。

【0066】焼成温度は、通常、600~900℃、好ましくは750~800℃であり、酸素気流下、焼成時間は通常4時間以上、好ましくは10~72時間でいう。

【0067】プレス成形により、焼成中に一次粒子の結晶成長が促進され、大きな一次粒子を持つ複合酸化物を得ることができる。

【0068】この球状品をプレスして成形する方法は、前記球状品をそのまま焼成する方法と異なり、焼成時間が20時間以上であっても、圧縮されているため接触面が小さくなり、Liの揮散、NiOの副生が生じ難く、高純度且つ結晶化度の高い複合酸化物を得ることができる。

【0069】第2の製造方法は、噴霧乾燥品をそのまま酸化雰囲気下600℃~900℃で約0.5時間以上焼成し、次いで得られた焼成品を必要ならば粉碎した後、第1の製造方法と同様にプレス成形し、さらに酸化雰囲気下600℃~900℃で約1時間以上再焼成する方法であり、この方法は第1の製造方法に比較して焼成に要する総時間を短くする利点を有する。

【0070】尚、前記噴霧乾燥による球状品は、そのまま長時間焼成しても一次粒子は大きくならない。

【0071】20時間焼成でも平均粒径2 μ 以下、72時間焼成で平均粒径2~3 μ m程度である。

【0072】又、乾式法でプレス成形を行っても後記比較例で示す如く、20時間焼成品の平均粒径は1 μ m以下である。このまま焼成時間を伸ばしても粒径はあまり変わらない。

【0073】従って、本発明に係る湿式法、噴霧乾燥法、プレス成形法を組み合わせた製造方法は、一次粒子を大きくする上で極めて有利である。

【0074】しかも、プレスすることにより、明確な原因は不明であるが、粉同志及びLi分子とNi分子等の分子間の移動距離が減少するため長時間焼成してもLiの揮散及びNiOの副生が抑えられ、高純度且つ結晶度の高い複合酸化物を得る事ができる。

【0075】尚、この一次粒子の大きい複合酸化物は後記実施例により明らかな如く、一次粒子が大きいため反応性に乏しく、電池容量は小さくなるがその分安定性（サイクル性、高温安定性）は増大する。

【0076】このようにして得られたリチウムニッケル複合酸化物焼成品は、用途に応じて所望の粒度に適宜粉碎すればよい。

【0077】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、後記実施例、比較例から明らかなように二次電池の正極活物質として用いると130~200mAh/gの高放電容量化が図られ、100回目の充放電サイクル経過後も10%以下の容量衰減率であり、安定しているため、有効に利用できる。

【0078】以下、実施例で本発明をより詳しく説明する。

【0079】尚、焼成物のBET比表面積測定方法、シェーラー法による一次粒子の測定法、焼成物のNiの3価の測定法は以下の通りである。

【0080】[BET比表面積測定方法]焼成物をそのまま試料としてセルに秤りとり、窒素30%、ヘリウム70%の混合ガスの流動下において加熱脱気したものを、BET1点連続流動法により測定した。BET比表面積測定機器は、ユアサイオニクス(株)製 MONOSO RBを使用した。

【0081】[シェーラー法]結晶に歪みがなくて結晶子の大きさが均一で、回折線の幅の広がりや結晶子の大きさだけに基づく仮定し、下記式(1)より結晶子の大きさを求める方法である。

【0082】

試料中の全Niに対するNi³⁺の割合(%) =

$$\{fX(X_0 - X) \times A \times 10\} / (m \times B) \quad \text{…… (式2)}$$

【0085】

【実施例】

実施例1

Al/(Ni+Al)モル比=0.03となるように2.0mol/lの硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH9.0となるように同時添加を行い、温度50℃、強撹拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾別、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lのNi_{0.97}Al_{0.03}(OH)₂(NO₃)_{0.03}スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Al)に対し原子比がLi/(Ni+Al)=1.05に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.03}Ni_{0.97}Al_{0.03}O₂であった。

【0086】実施例2

Al/(Ni+Al)モル比=0.02となるように2.0mol/lの硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH9.5となるように同時添加を行い、温度50℃、強撹拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lのNi_{0.98}Al_{0.02}(OH)₂(NO₃)_{0.02}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Al)=1.03に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物

$$* Dhkl = (k\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad \text{…… (式1)}$$

式中、Dhkl(オングストローム)は、(hkl)面に垂直方向の結晶子の大きさ、λ(オングストローム)はX線の波長、β(rad)は回折線幅、θ(°)は回折角、kは定数を示す。

【0083】[Ni³⁺の測定法]Ni³⁺は、全Niに対する百分率で示し、酸化還元滴定により測定した。試料0.2gを0.25MのFeSO₄-3.6N硫酸溶液に溶解し、濃硝酸2mlを加えた後、0.1Nの過マンガン酸カリウムで滴定する。同様に空試験を行い、下記式2より試料中の全Niに対するNi³⁺%を求める。式2においてfは0.1Nの過マンガン酸カリウム溶液のファクター、X₀は空試験滴定量(ml)、Xは滴定量(ml)、mは試料量(g)、BはNiの含量(%), Aは5.871である。

【0084】

の化学組成は、Li_{1.01}Ni_{0.99}Al_{0.02}O₂であった。

20

【0087】実施例3

Al/(Ni+Al)モル比=0.1となるように2.0mol/lの硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lのNi_{0.9}Al_{0.1}(OH)₂(NO₃)_{0.1}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Al)=1.05に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、LiNi_{0.9}Al_{0.1}O₂であった。

【0088】実施例4

Al/(Ni+Al)モル比=0.2となるように2.0mol/lの硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lのNi_{0.8}Al_{0.2}(OH)₂(NO₃)_{0.2}スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比がLi/(Ni+Al)=1.05に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、Li_{1.01}Ni_{0.8}Al_{0.2}O₂であった。

50

【0089】実施例5

実施例3で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。

【0090】成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、72時間焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0091】実施例6

$\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ モル比 $=0.03$ となるように 2.0 mol/l の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 2.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}9.5$ となるように同時添加を行い、温度 50°C 、強撹拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.03}$ スラリーを得た。このスラリーの $(\text{Ni}+\text{Fe})$ に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Fe})=1.03$ に相当する量の 3.5 mol/l 水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0092】実施例7

$\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ モル比 $=0.1$ となるように 2.0 mol/l の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}8.5$ となるように同時添加を行い、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.1}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ であった。

【0093】実施例8

$\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ モル比 $=0.2$ となるように 2.0 mol/l の硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}8.5$ となるように同時添加を行い、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.2}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ であった。

【0094】実施例9

実施例7で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。

【0095】成型品はアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、20時間焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0096】実施例10

$\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ モル比 $=0.03$ となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガんと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}8.5$ 、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_{1.97}(\text{NO}_3)_{0.03}$ スラリーを得た(尚、この塩基性硝酸塩の乾燥物のBET比表面積は $147.18\text{ m}^2/\text{g}$ であり、又一次粒子径(結晶子)は、シェーラー法によりXRDの $2\theta=60$ 度付近のピークの半値幅から求めた値が 44.1 オングストロームであった。)。この懸濁液の Ni に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成し、乳鉢で塊砕して $\text{LiNi}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0097】実施例11

$\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ モル比 $=0.1$ となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガんと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}8.5$ となるように同時添加を行い、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_{1.9}(\text{NO}_3)_{0.1}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0098】実施例12

$\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ モル比 $=0.4$ となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガんと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $\text{pH}8.5$ となるように同時添加を行い、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーの Ni に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ポートに入

17

れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0099】実施例13

実施例11で得た噴霧乾燥品をブリネル硬度計を用い、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静的圧力でプレス成形を行った。

【0100】成型品はアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、20時間焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を得た。

【0101】実施例14

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.03となるように2.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH9.0となるように同時添加を行い、温度40℃、強撹拌下に連続的に60分間で添加した。得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.03}$ スラリーを得た。このスラリー中の $(\text{Ni}+\text{Co})$ に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0102】実施例15

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.1となるように1.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_{1.9}(\text{NO}_3)_{0.1}$ スラリーを得た。この懸濁液のNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0103】実施例16

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.2となるように1.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_{1.8}(\text{NO}_3)_{0.2}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧

18

乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0104】実施例17

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.3となるように1.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0105】実施例18

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.4となるように1.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で解砕して、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0106】実施例19

$\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ モル比=0.2となるように1.0mol/lの硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH11.5、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.2}$ スラリーを得た。この懸濁液のNiに対しモル比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品はブリネル硬度計を用い、 $1300\text{kg}/\text{cm}^2$ の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、72時間焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0107】実施例20

実施例15で得られた噴霧乾燥品をブリネル硬度計で $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の静的圧力でプレス成形を行った。

プレス成型品をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、20時間焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0108】実施例21

$\text{Mg}/(\text{Ni}+\text{Mg})$ モル比=0.049となるように1.0mol/lの硝酸マグネシウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH11.0、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.99}\text{Mg}_{0.049}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た(尚、この塩基性硝酸塩の乾燥物のBET比表面積は169.4 m^2/g であり、又一次粒子径(結晶子)は、シェーラー法により、XRDの $2\theta=60$ 度付近のピーク半値幅から求めた値が32.3オングストロームであった。)。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mg})=1.0$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、乳鉢で塊砕して $\text{LiNi}_{0.97}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0109】実施例22

実施例15で得られた噴霧乾燥品をそのままアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成し、放冷後、粉碎し、ブリネル硬度計で1300 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。プレス成型品を再びアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で800℃、1時間再焼成し、放冷後、解砕して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体を得た。

【0110】比較例1

2.0mol/lの硝酸ニッケル水溶液500mlに1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液とを Na/Ni モル比=1.9に相当する1900mlを撹拌下に添加し得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}(\text{OH})_{1.97}(\text{NO}_3)_{0.03}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/\text{Ni}=1.05$ に相当する量の3.5mol/l水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.02}\text{NiO}_2$ であった。

【0111】比較例2

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.97モル及び水酸化アルミニウム0.03モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径14×厚さ2mmの大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0112】比較例3

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.97モル及び酸化鉄0.03モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径14×厚さ2mmの大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0113】比較例4

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.97モル及び二酸化マンガン0.03モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径14×厚さ2mmの大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0114】比較例5

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.97モル及び水酸化コバルト0.03モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径14×厚さ2mmの大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0115】比較例6

水酸化リチウム1.05モル、水酸化ニッケル0.97モル及び酸化マグネシウム0.03モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、直径14×厚さ2mmの大きさにペレット化し、これを酸素雰囲気中で750℃で5時間焼成した。焼成物の化学組成は $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ であった。

【0116】比較例7

$\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Al})$ モル比=0.3となるように2.0mol/lの硝酸アルミニウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5となるように同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた沈殿物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で750℃、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ であった。

【0117】比較例8

$\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ モル比=0.3となるように2.0mol/lの硝酸鉄と、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.5で同時添加を行い、温度25℃で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより1mol/lの $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.3}$ スラリーを得た。こ

のスラリーのNiに対し原子比が $Li/(Ni+Fe) = 1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $LiNi_{0.7}Fe_{0.3}O_2$ であった。

【0118】比較例9

$Mg/(Ni+Mg)$ モル比 $=0.3$ となるように 1.0 mol/l の硝酸マグネシウムと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $pH11.0$ 、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $Ni_{0.7}Mg_{0.3}(OH)_{1.7}(NO_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $Li/(Ni+Mg) = 1.0$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成し、 $LiNi_{0.7}Mg_{0.3}O_2$ 粉体を得た。

【0119】比較例10

$Mn/(Ni+Mn)$ モル比 $=0.6$ となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガんと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $pH8.5$ 、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)_{1.7}(NO_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $Li/(Ni+Mn) = 1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成し、 $LiNi_{0.4}Mn_{0.6}O_2$ 粉体を得た。

【0120】比較例11

$Co/(Ni+Co)$ モル比 $=0.6$ となるように 1.0 mol/l の硝酸コバルトと、硝酸ニッケルの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と 1.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を $pH8.5$ となるように同時添加を行い、温度 25°C で強撹拌下に連続的に添加し、得られた反応混合物を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより 1 mol/l の $Ni_{0.4}Co_{0.6}(OH)_{1.7}(NO_3)_{0.3}$ スラリーを得た。このスラリーのNiに対し原子比が $Li/(Ni+Co) = 1.05$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、

噴霧乾燥を行った。得られた乾燥物をアルミナ製ボートに入れ管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C 、5時間焼成し、乳鉢で解砕して、 $LiNi_{0.4}Co_{0.6}O_2$ 粉体を得た。

【0121】比較例12

水酸化リチウム 1.05 モル、水酸化ニッケル 0.9 モル及び水酸化アルミニウム 0.1 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ボートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C で20時間焼成し、放冷後、解砕して $LiNi_{0.9}Al_{0.1}O_2$ 粉体を得た。

【0122】比較例13

水酸化リチウム 1.05 モル、水酸化ニッケル 0.9 モル及び酸化鉄 0.1 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ボートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C で20時間焼成し、放冷後、解砕して $LiNi_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ 粉体を得た。

【0123】比較例14

水酸化リチウム 1.05 モル、水酸化ニッケル 0.9 モル及び二酸化マンガ 0.1 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ボートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C で20時間焼成し、放冷後、解砕して $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ 粉体を得た。

【0124】比較例15

水酸化リチウム 1.05 モル、水酸化ニッケル 0.9 モル及び水酸化コバルト 0.1 モルを乳鉢で充分乾式混合粉碎した後、ブリネル硬度計を用い、 1000 kg/cm^2 の静的圧力でプレス成形を行った。成型品はアルミナ製ボートに入れ、管状炉にて酸素雰囲気中で 750°C で20時間焼成し、放冷後、解砕して $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 粉体を得た。

【0125】上記実施例1～22及び比較例1～15で得られた複合酸化物のX線解析図より得たX線のピーク比 $(003)/(104)$ 、 $(006)/(104)$ 、BET比表面積、 Ni^{3+} の割合、レーザー式マイクロラックで測定した二次粒子の平均径及びSEM写真より得た一次粒子の長径は、表1、表2に示す。

【0126】

【表1】

実施例1~22で得られた複合酸化物の物性

実施例 番号	Ni ²⁺ (%)	BET m ² /g	I(003)/I(104) 比	I(006)/I(101) 比	平均 粒子径 (μ)	SEMで観察 した一次粒子 の平均長径 (μ)
1	99.4	0.44	1.43	0.119	15.91	0.51
2	99.7	0.51	1.48	0.114	19.61	0.40
3	99.6	0.90	1.49	0.113	18.21	0.40
4	99.3	0.32	1.53	0.111	16.41	0.35
5	99.8	0.09	1.57	0.118	—	5.0
6	99.1	0.31	1.48	0.112	16.57	0.45
7	99.6	0.12	1.51	0.110	15.41	0.29
8	99.7	0.28	1.50	0.120	16.22	0.31
9	99.9	0.06	1.58	0.122	—	6.90
10	99.7	0.41	1.324	0.119	6.04	0.45
11	99.3	0.58	1.46	0.121	21.09	0.39
12	99.3	0.43	1.54	0.117	18.67	0.41
13	99.8	0.08	1.56	0.121	—	4.0
14	99.8	0.42	1.44	0.110	15.51	0.37
15	99.4	0.58	1.59	0.115	18.96	0.43
16	99.8	0.36	1.65	0.121	20.60	0.45
17	99.6	0.61	1.47	0.120	16.40	0.45
18	99.8	0.82	1.44	0.119	16.83	0.41
19	99.9	0.07	1.323	0.113	—	3.8
20	99.8	0.10	1.41	0.118	—	4.0
21	99.8	0.17	1.304	0.115	58.66	0.45
22	99.9	—	1.40	0.118	—	3.4

【0127】

* * 【表2】

比較例1~15で得られた複合酸化物の物性

比較例 番号	Ni ²⁺ (%)	BET m ² /g	I(003)/I(104) 比	I(006)/I(101) 比	平均 粒子径 (μ)	SEMで観察 した一次粒子 の平均長径 (μ)
1	98.8	0.13	1.45	0.115	20.70	0.61
2	95.3	0.47	1.23	0.132	—	0.40
3	93.1	0.35	1.23	0.140	—	0.39
4	92.3	0.34	1.28	0.143	—	0.47
5	90.1	0.42	1.21	0.148	—	0.23
6	91.1	0.21	1.26	0.142	—	0.33
7	93.4	0.18	1.31	0.129	18.21	0.41
8	95.1	0.30	1.42	0.136	16.40	0.37
9	92.9	0.28	1.51	0.121	20.61	0.42
10	97.8	0.15	1.48	0.120	21.22	0.22
11	98.1	0.22	1.50	0.117	19.46	0.42
12	99.0	0.08	2.03	0.118	—	0.81
13	98.6	0.09	1.94	0.114	—	0.74
14	97.9	0.09	1.82	0.118	—	0.68
15	98.9	0.08	2.27	0.111	—	0.63

【0128】又、湿式法で使用了塩基性金属塩(II)の一次粒子径を表3に示す。

【0129】

【表3】

反応に用いた塩基性金属塩(II)の物性

実施例番号	一次粒子径 (オングストローム) / シェーラー法
実施例 1	34.1
実施例 2	41.4
実施例 3	38.7
実施例 4	36.3
実施例 5	38.7
実施例 6	42.9
実施例 7	36.2
実施例 8	42.9
実施例 9	36.2
実施例 10	44.1
実施例 11	38.1
実施例 12	37.2
実施例 13	38.1
実施例 14	43.4
実施例 15	43.5
実施例 16	31.2
実施例 17	44.1
実施例 18	40.4
実施例 19	35.8
実施例 20	43.5
実施例 21	32.8
実施例 22	38.8

【0130】尚、噴霧乾燥して焼成した複合酸化物の長径の粒径は、全て0.2~3.0 μ mの範囲内であった。

【0131】試験法1

実施例1、2、6、14及び比較例1、2、3、5で得た複合酸化物を使用して、以下の電池テスト(充放電テ*

実施例 番 号	初 期 放 電 容 量 (mAh/g)	100回 目 の放電容量 (mAh/g)	100回 目 の 放電容量の減衰率 (%)
1	157.0	145.5	7.3
2	161.0	146.6	8.9
6	160.1	148.2	7.4
14	160.2	148.2	8.7

【0136】

※ ※ 【表5】

比較例 番 号	初 期 放 電 容 量 (mAh/g)	100回 目 の放電容量 (mAh/g)	100回 目 の 放電容量の減衰率 (%)
1	161.5	113.2	29.9
2	141.5	98.6	30.4
3	140.4	84.3	39.9
5	140.2	97.3	30.6

【0137】試験法2

実施例1~22及び比較例1~15の複合酸化物を用いて以下の電池テスト(充放電テスト)を行った。

【0138】正極材料には、上記各実施例、各比較例で得られたリチウムニッケル複合酸化物を88重量%、導電剤としてアセチレンブラック6.0重量%、結合剤としてテトラフルオロエチレン6.0重量%の混合比で混

*スト)を行った。

【0132】正極材料には、上記各実施例で得られたリチウムニッケル複合酸化物と導電性結合剤(ポリテトラフルオロエチレン-アセチレンブラック)を2:1重量比の割合で混合後、この混合物を厚さ0.5mm、直径18mmのペレット状に成形した。これをプレス機を用いステンレス製プレスバンドメッシュ1t/cm²の圧力で圧着させ正極合剤成型物とした。

【0133】負極物質としては、リチウム金属シートを直径18mmに打ち抜いたものを使用した。ステンレス製コイン型セルに正極合剤成型物を入れ、1mol/lのLiPF₆をプロピレンカーボネート:エチレンカーボネート(1:4重量比)に溶解した電解液を適量注入した。その上にセパレータ及び負極剤を設置し負極ケースをかきめることにより試験用リチウム二次電池を得た。これらの作製は、全てアルゴン雰囲気下で行った。正極活物質の性能は、得られたリチウム二次電池について充放電を行い、初期充電容量と充放電の繰返しによる放電容量の低下を調べることで評価した。尚、充放電は1mAの定電流で、S. 0~4.3Vの間の電圧規制で行った。

【0134】この電池試験の結果〔初期放電容量(mAh/g)、100回目の放電容量(mAh/g)及び100回目の放電容量の減衰率(%)〕は表4、表5に示す通りであった。

【0135】

【表4】

合し、次いでステンレスメッシュ上に圧縮成形を行い厚さ5mm、直径18mmのペレットを得た。得られたペレットを200℃で2時間乾燥し正極材料とした。

【0139】負極材料には圧延リチウム金属シートをステンレス基盤上に圧着したものを用い、隔膜にはポリプロピレン製多孔質膜(商品名「セルガード2502」,ヘキストジャパン(株)製)とガラスフィルター紙を用

いた。

【0140】電解液には1M LiClO₄を溶解させたエチレンカーボネート/ジメチルメトキシエタン(1:1重量比)を用い、試験用セル(半解放型セル)の組立から仕上げまでをアルゴン置換したドライボックス中で行った。このリチウム電池を0.4mA/cm²の定電流密度にて、3.0~4.3Vの間で充放電を行った。*

*【0141】この電池試験の結果〔初期放電容量(mAh/g)、100回目の放電容量(mAh/g)及び100回目の放電容量の減衰率(%)〕は表6、表7に示すとおりであった。

【0142】

【表6】

実施例 番号	初 期 放 電 容 量 (mAh/g)	100回 目 の放電容量 (mAh/g)	100回 目 の 放電容量の減衰率 (%)
1	187.9	174.9	6.9
2	181.2	166.2	8.3
3	169.1	161.8	4.3
4	151.0	139.7	7.5
5	158.0	164.0	3.5
6	167.6	153.7	8.3
7	144.8	132.5	8.5
8	142.3	131.3	7.7
9	136.1	129.7	4.7
10	166.4	156.7	5.8
11	168.7	159.3	5.6
12	154.3	141.8	8.1
13	157.8	150.8	4.4
14	171.2	157.3	8.1
15	177.1	164.2	7.3
16	182.9	168.1	8.1
17	171.3	165.8	3.2
18	160.0	163.6	5.8
19	172.4	165.8	3.8
20	159.8	152.1	4.8
21	162.6	161.9	6.6
22	161.3	154.8	4.0

【0143】

※ ※【表7】

比較例 番号	初 期 放 電 容 量 (mAh/g)	100回 目 の放電容量 (mAh/g)	100回 目 の 放電容量の減衰率 (%)
1	188.4	137.9	26.8
2	162.5	111.3	31.6
3	161.0	85.8	46.3
4	158.4	101.9	35.7
5	165.0	124.9	24.3
6	146.3	97.6	33.3
7	138.9	123.9	10.8
8	135.0	116.2	13.9
9	141.3	125.1	11.5
10	137.3	120.6	12.2
11	136.2	138.0	11.7
12	148.3	90.2	39.2
13	135.0	87.6	25.1
14	149.1	92.1	38.2
15	158.2	130.6	18.0

【0144】試験法3

本発明で得られた複合酸化物の高温下での安定性の指標

として、充電後の正極材料の発熱反応温度を以下のよう
な方法で測定を行った。

【0145】試験法2で作成した試験用セルを用い、充電後の正極を不活性ガス下DSC（株式会社リガク製「THERMOFLEX TAS200」）による熱分析を行い、発熱反応温度の測定を行った。

【0146】その結果、比較例1では208.0℃、実施例15では224.3℃、実施例20では237.6℃に発熱ピークが認められた。

【0147】 LiNiO_2 にCoなどを入れると発熱ピークの温度上昇が認められ、さらに同一組成でも一次粒子の大きい正極材料の方が発熱ピーク温度が高く、高温下での安定性が高まっていることが分かる。

【0148】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

（式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、 $x = x_1 + x_2$ を示し、 x_1 は $0 \leq x_1 < 0.2$ 、 x_2 は $0 < x_2 \leq 0.5$ 、 x は $0 < x \leq 0.5$ であり、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ である）で示される新規なりチウムニッケル複合酸化物であって、結晶が十分に発達し且つ純度が高く、しかも、高放電容量の安定性に優れた二次電池用正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得た複合酸化物のX線回折図（XRD）。

【図2】 実施例1で得た複合酸化物のSEM写真（150倍）。

【図3】 実施例1で得た複合酸化物のSEM写真（30000倍）。

【図4】 実施例1で得た複合酸化物の粒度分布。

【図5】 実施例5で得た複合酸化物のXRD。

【図6】 実施例5で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図7】 実施例6で得た複合酸化物のXRD。

【図8】 実施例6で得た複合酸化物のSEM写真（150倍）。

【図9】 実施例6で得た複合酸化物のSEM写真（30000倍）。

【図10】 実施例6で得た複合酸化物の粒度分布。

【図11】 実施例9で得た複合酸化物のXRD。

【図12】 実施例9で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図13】 実施例10で得た複合酸化物のXRD。

【図14】 実施例10で得た複合酸化物のSEM写真（30000倍）。

【図15】 実施例10で得た複合酸化物の粒度分布。

【図16】 実施例13で得た複合酸化物のXRD。

【図17】 実施例13で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図18】 実施例14で得た複合酸化物のXRD。

【図19】 実施例14で得た複合酸化物のSEM写真（150倍）。

【図20】 実施例14で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図21】 実施例14で得た複合酸化物の粒度分布。

【図22】 実施例16で得た複合酸化物のXRD。

【図23】 実施例16で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図24】 実施例16で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図25】 実施例16で得た複合酸化物の粒度分布。

【図26】 実施例19で得た複合酸化物のXRD。

【図27】 実施例19で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図28】 実施例21で得た複合酸化物のXRD。

【図29】 実施例21で得た複合酸化物のSEM写真（50倍）。

【図30】 実施例21で得た複合酸化物のSEM写真（30000倍）。

【図31】 実施例21で得た複合酸化物の粒度分布。

【図32】 比較例1で得た複合酸化物のXRD。

【図33】 比較例1で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図34】 比較例1で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図35】 比較例1で得た複合酸化物の粒度分布。

【図36】 比較例5で得た複合酸化物のXRD。

【図37】 比較例5で得た複合酸化物のSEM写真（3500倍）。

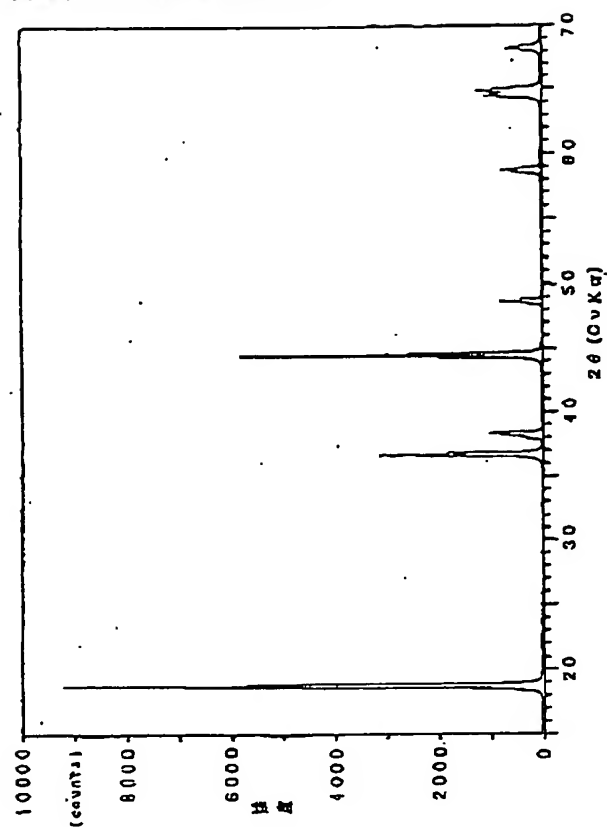
【図38】 比較例5で得た複合酸化物のSEM写真（10000倍）。

【図39】 比較例15で得た複合酸化物のXRD。

【図40】 比較例15で得た複合酸化物のSEM写真（20000倍）。

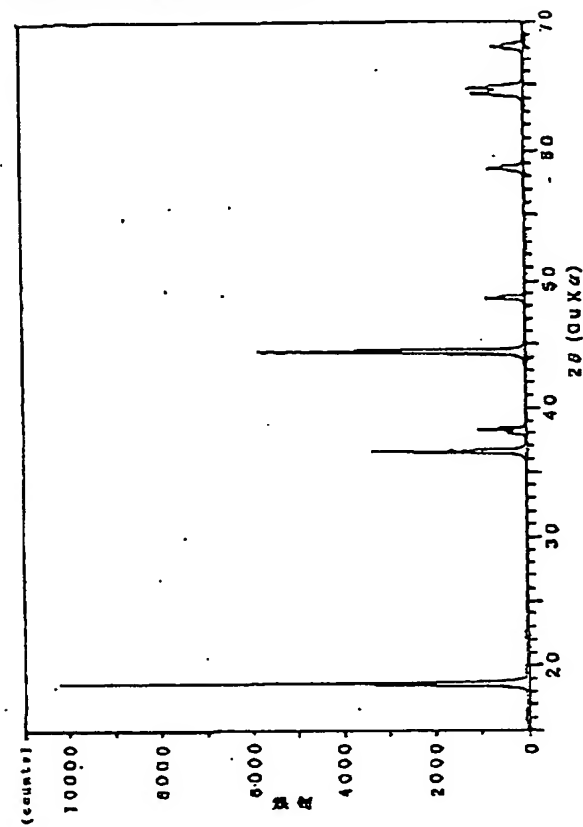
【図1】

実施例1で得た複合酸化物のXRD



【図7】

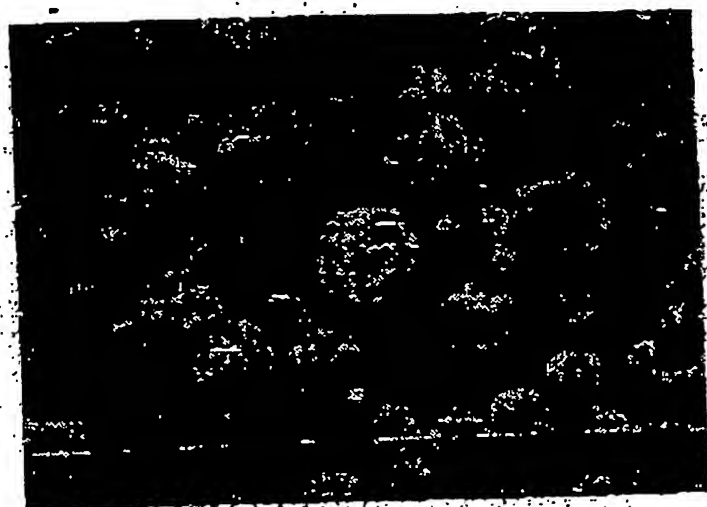
実施例8で得た複合酸化物のXRD



【図2】

実施例1で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)

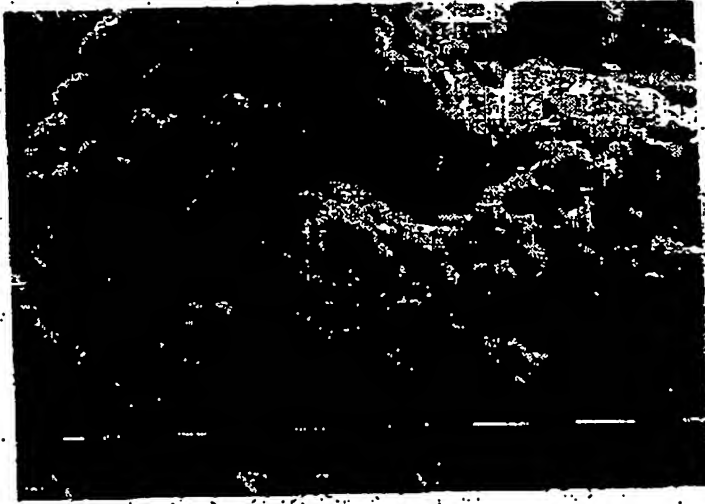
図面代用写真



【図3】

実施例1で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)

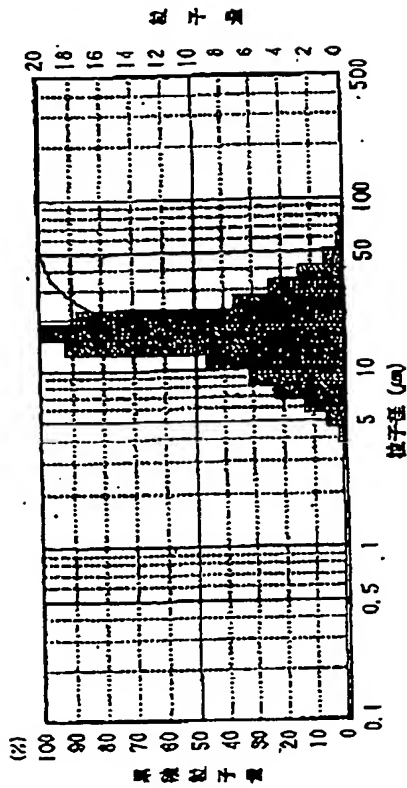
図面代用写真



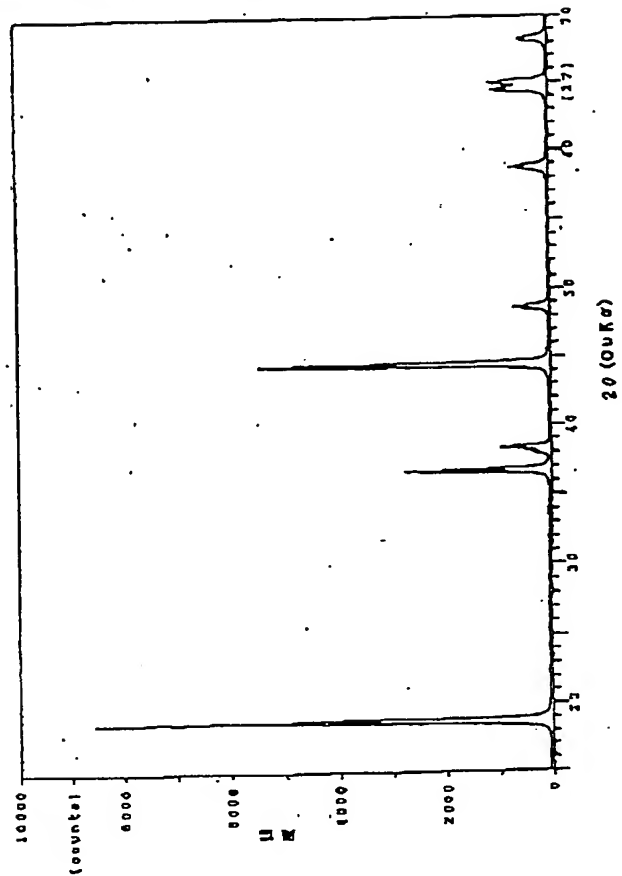
【図4】

【図5】

実施例1で得た複合酸化物の粒度分布



実施例5で得た複合酸化物のXRD



【図6】

実施例5で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

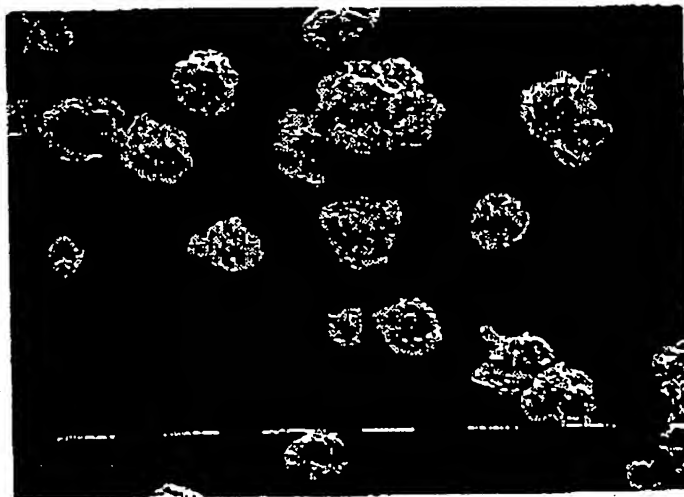
図面代用写真



【図8】

実施例6で得た複合酸化物のSEM(150倍)

図面代用写真



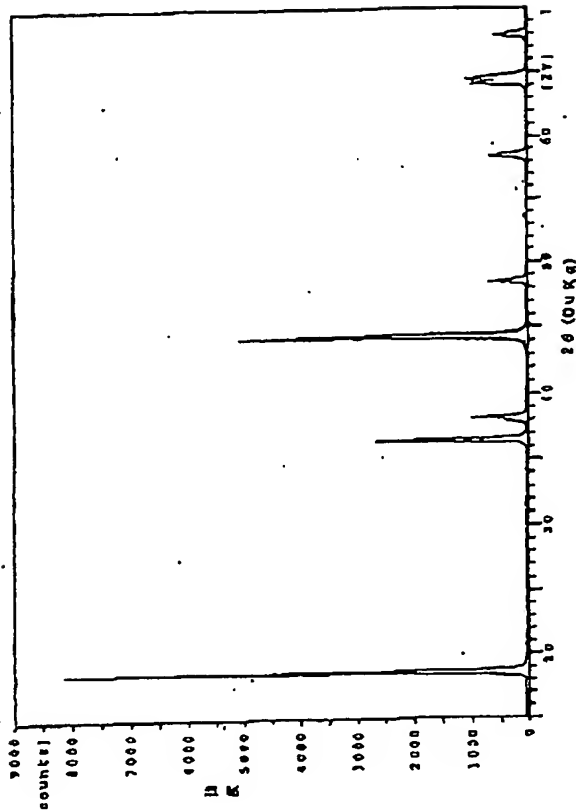
【図9】

実施例6で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)
 画面代用写真



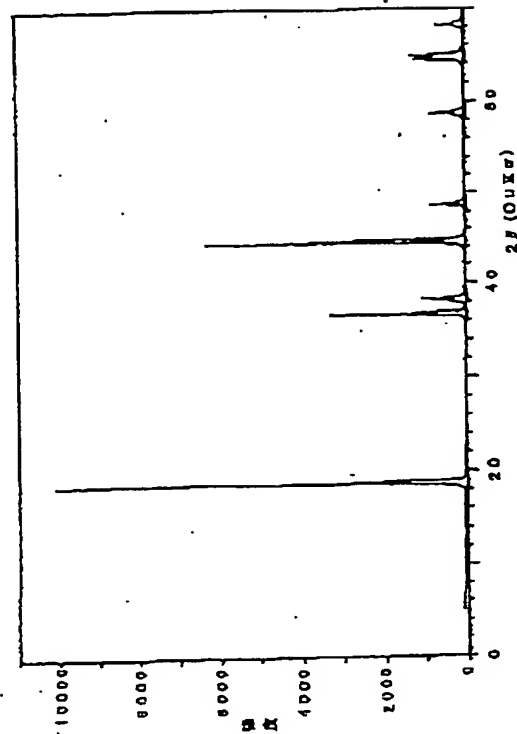
【図11】

実施例9で得た複合酸化物のXRD



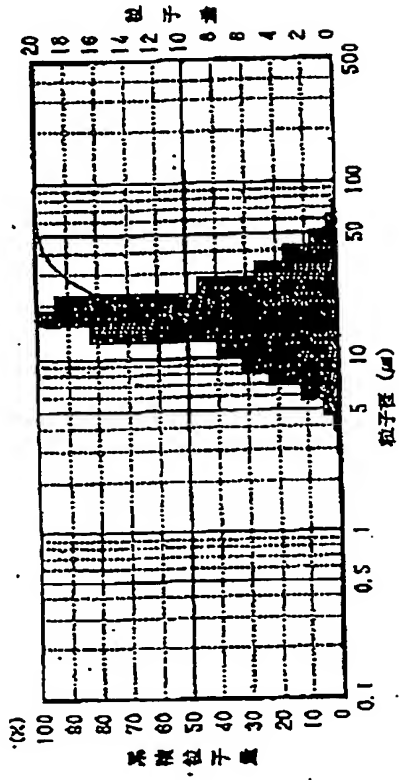
【図13】

実施例10で得た複合酸化物のXRD



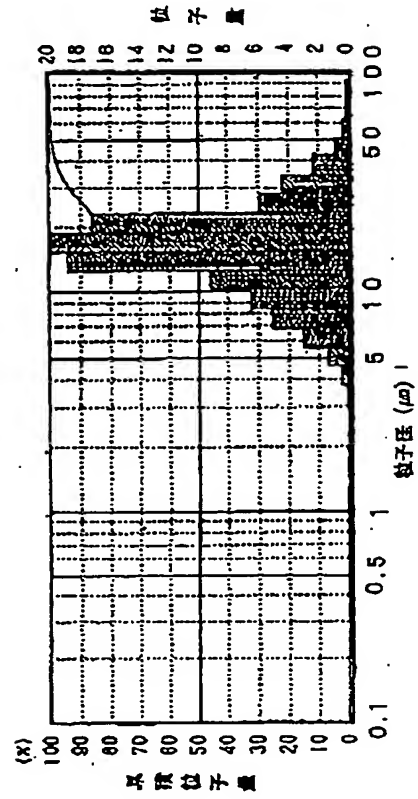
【図10】

実施例8で得た複合酸化物の粒度分析



【図15】

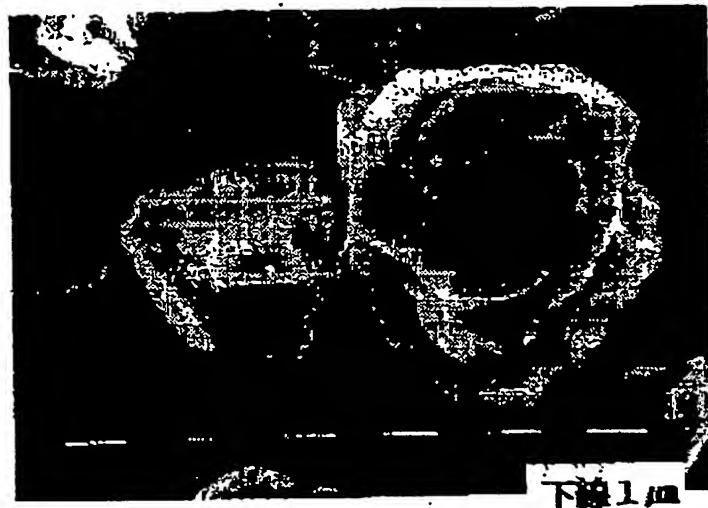
実施例10で得た複合酸化物の粒度分布



【図12】

実施例9で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



【図14】

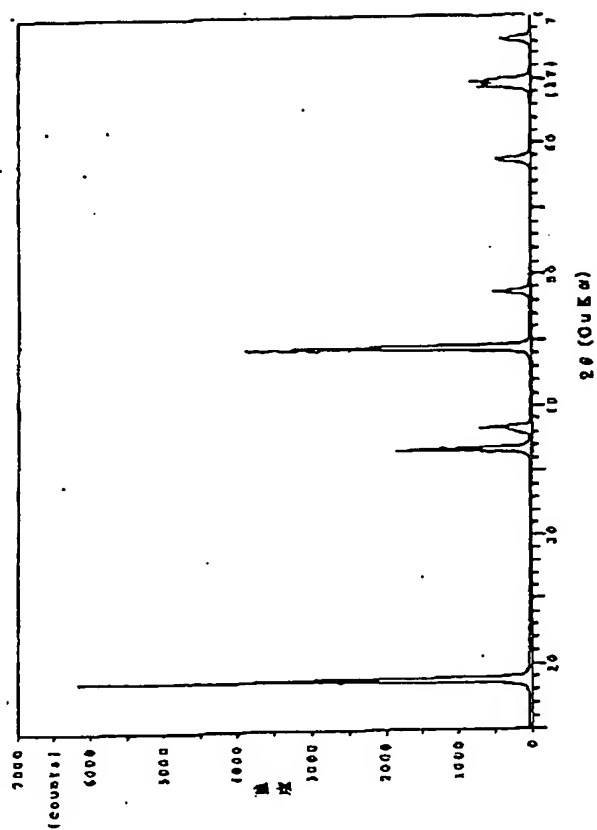
実施例10で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)

図面代用写真



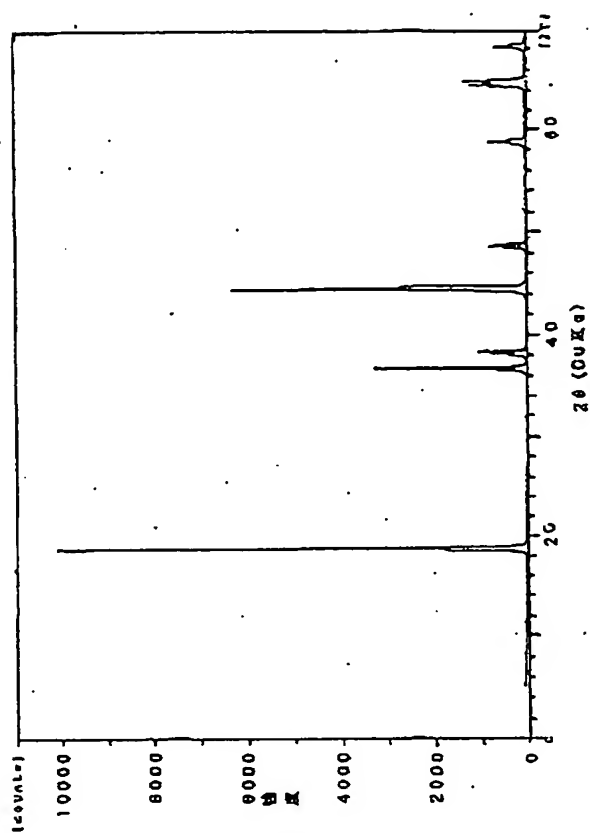
【図16】

実施例13で得た複合酸化物のXRD



【図18】

実施例14で得た複合酸化物のXRD



【図17】

実施例13で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



【図19】

実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(150倍)

図面代用写真

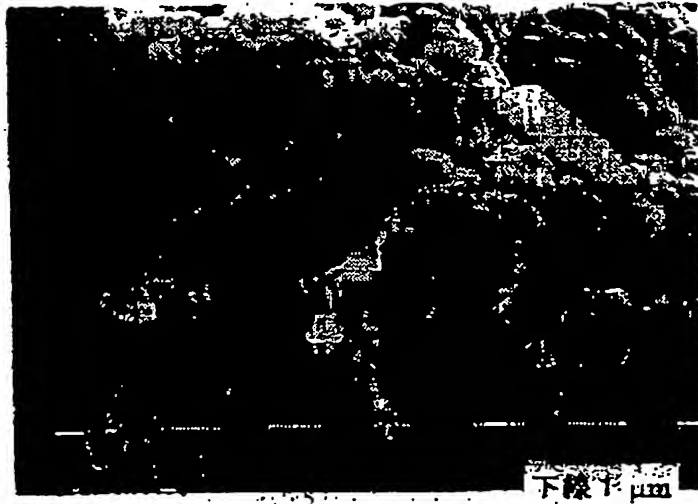


不純物 0 μm

【図20】

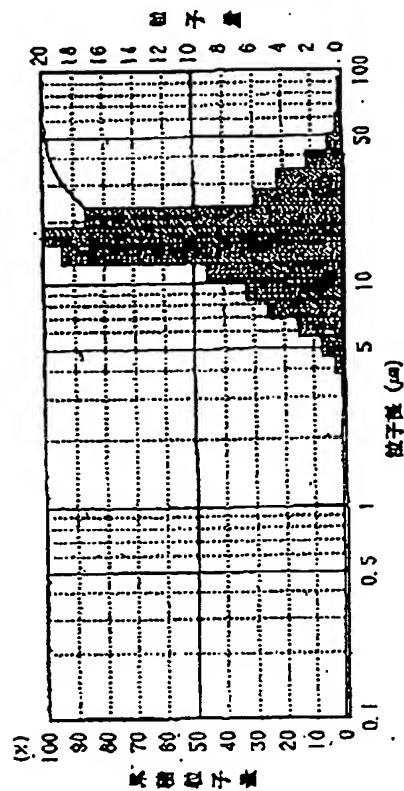
実施例14で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



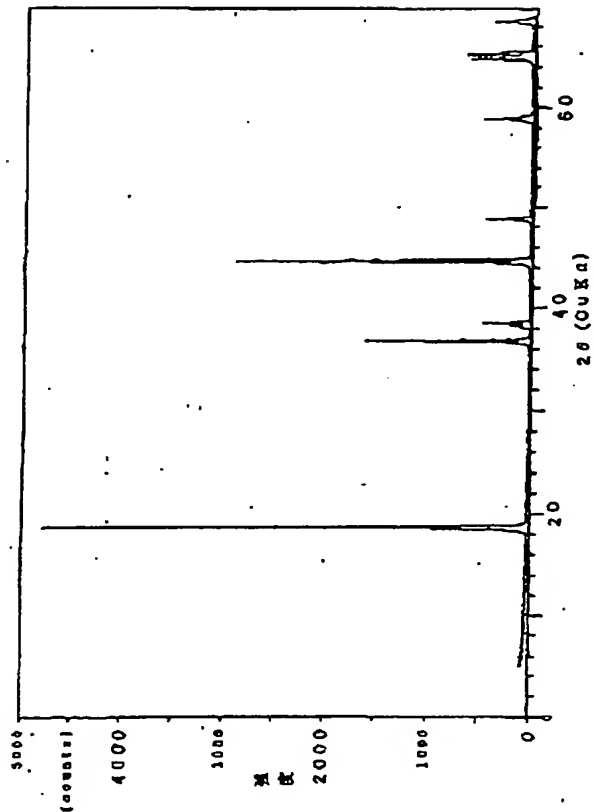
【図21】

実施例14で得た複合酸化物の粒度分布



【図22】

実施例18で得た複合酸化物のXRD



【図23】

実施例16で得た複合酸化物のSEM写真(1,000倍)

図面代用写真



【図24】

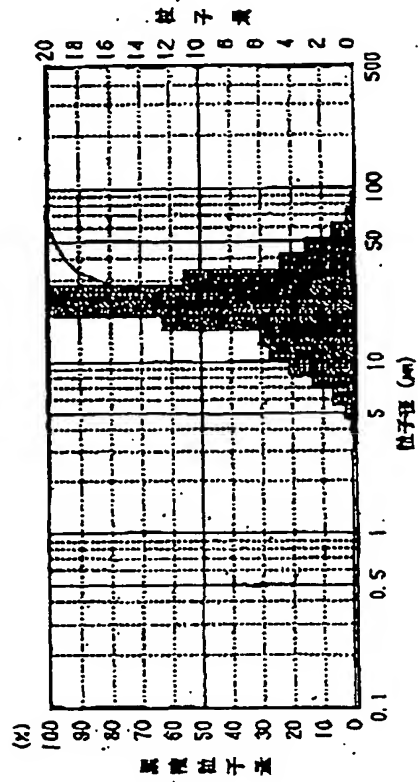
実施例16で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



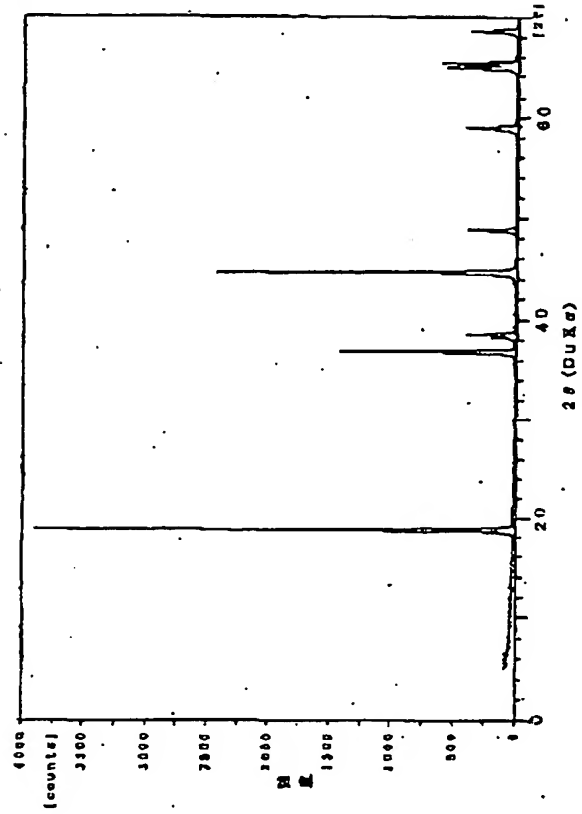
【図25】

実施例16で得た複合酸化物の粒度分布



【図26】

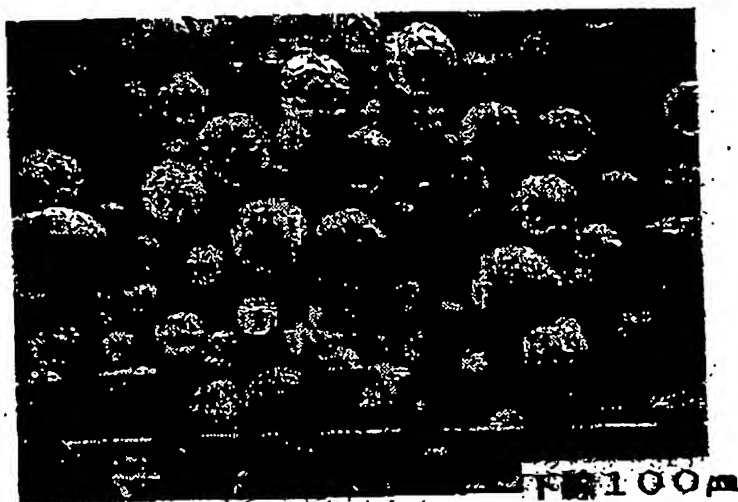
実施例19で得た複合酸化物のXRD



【図29】

実施例21で得た複合酸化物のSEM写真 (50倍)

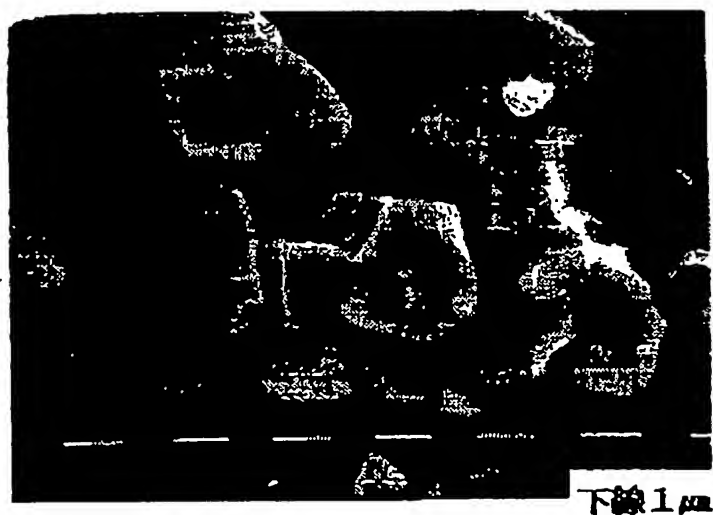
図面代用写真



【図27】

実施例19で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



【図30】

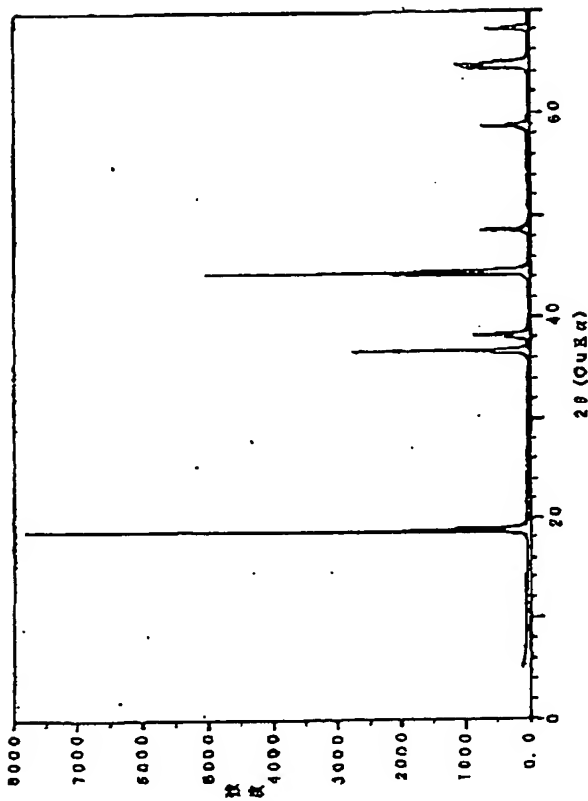
実施例21で得た複合酸化物のSEM写真(30,000倍)

図面代用写真



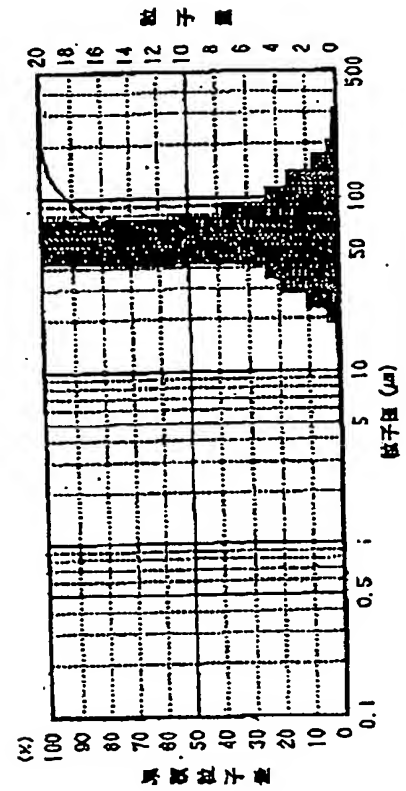
【図28】

実施例21で得た複合酸化物のXRD



【図31】

実施例21で得た複合酸化物の粒度分布



【図33】

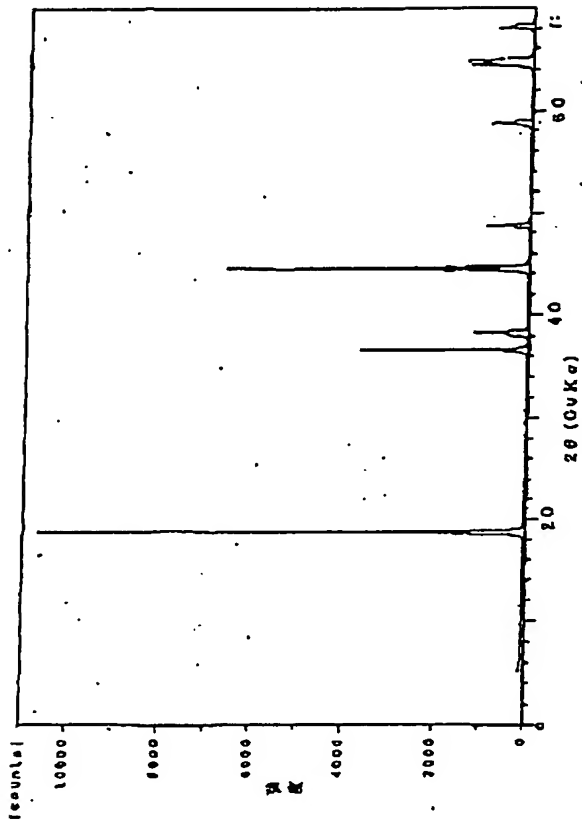
比較例Iで得た複合酸化物のSEM写真(1,000倍)

図面代用写真



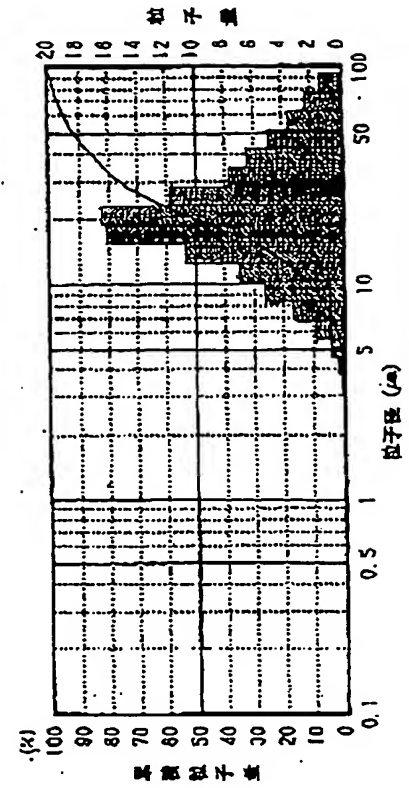
【図32】

比較例1で得た複合酸化物のXRD



【図35】

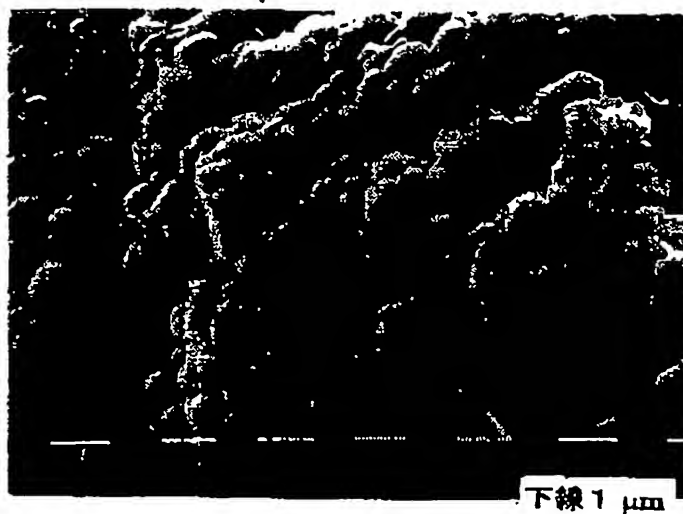
比較例1で得た複合酸化物の粒度分布



【図34】

比較例1で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

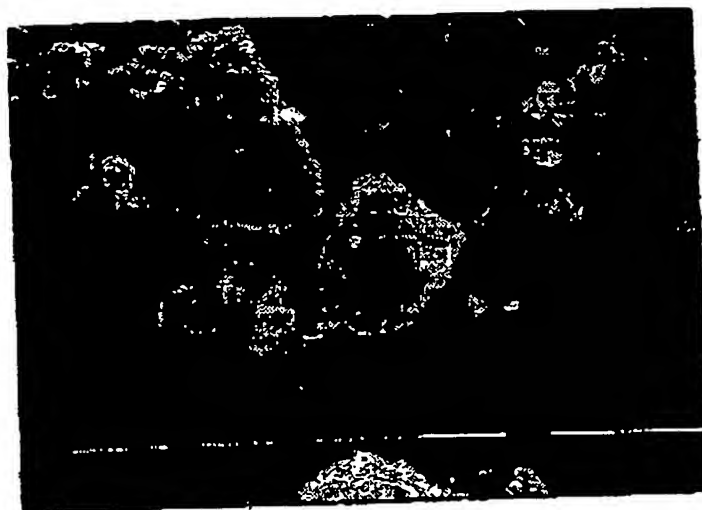
図面代用写真



【図37】

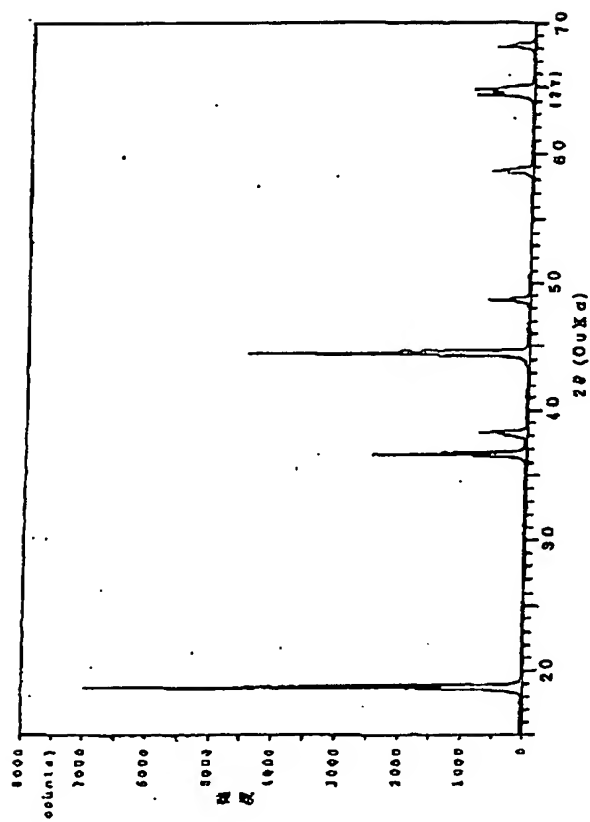
比較例5で得た複合酸化物のSEM写真(3,500倍)

図面代用写真



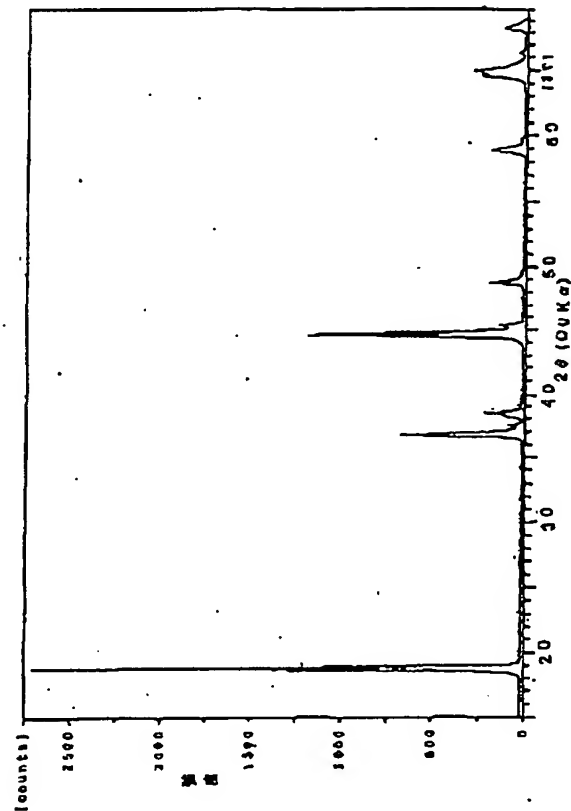
【図36】

比較例5で得た重合化合物のXRD



【図39】

比較例15で得た重合化合物のXRD



【図38】

比較例5で得た複合酸化物のSEM写真(10,000倍)

図面代用写真



【図40】

比較例15で得た複合酸化物のSEM写真(20,000倍)

図面代用写真



【手続補正書】

【提出日】平成8年12月26日

【手続補正1】

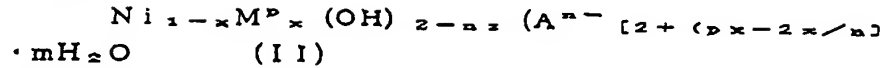
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 一般式 (I I)



(但し、式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、pはMの価数で $2 \leq p \leq 3$ を示し、 A^{n-} はn価のアニオン、x、z及びmはそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す)で示される塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{M})$ のモル比が0.9~1.3となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で約600℃~900℃、約4時間以上で焼成

することを特徴とする請求項1記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【手続補正2】

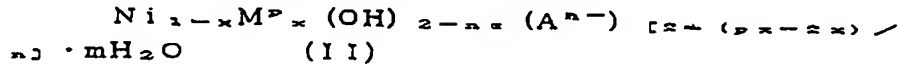
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、一般式 (I I)



(式中、MはAl、Fe、Co、Mn及びMgからなる群から選ばれた1種を示し、pはMの価数で $2 \leq p \leq 3$ を示し、 A^{n-} はn価のアニオン、x、z及びmはそれぞれ $0 < x \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す)で示される塩基性金属塩と、水溶性リチウム化合物とを水媒体中で、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{M})$ のモル比=0.9~1.3の条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥後、酸化雰囲気下で約600℃~900℃、約4時間以上で焼成することにより製造することができる。

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】本発明の一次粒子が大きいリチウムニッケル複合酸化物は、前記一般式 (I I) で示される塩基性金属塩を出発原料として、これに水溶性リチウムを水媒体中で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{M})$ のモル比が0.9~1.3となる条件下で反応させ、得られたスラリーを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥品をプレス成形することによって得られる。

【手続補正3】

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平8-148147
 (32)優先日 平8(1996)5月17日
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (31)優先権主張番号 特願平8-150127
 (32)優先日 平8(1996)5月21日
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平8-181587
 (32)優先日 平8(1996)6月20日
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (72)発明者 藤森 和美
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内
 (72)発明者 町 たまき
 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内